

Structural and chemical analyses of buffer layers in Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells

Doctoral Thesis**Author(s):**

Abou-Ras, Daniel

Publication date:

2005

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005129739>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH Nr. 16424

Structural and chemical analyses of buffer layers in Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
Daniel Abou-Ras
Dipl. Phys., University of Freiburg i.Br., Germany
born on January 20th, 1975
citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
Prof. Dr. H.P. Strunk, co-examiner
Prof. Dr. A.N. Tiwari, co-examiner

Zurich, 2005

Summary

In the work presented in this thesis, thin-film solar cells based on Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) absorbers have been studied. Although the technical development of these solar cells has already reached a level sufficiently mature to enter into pilot and mass production, many questions remain unsolved, various phenomena can not be explained, and even more questions and phenomena arise from the further development of CIGS solar cells. The present thesis is dedicated to give answers and reasons for at least some of those questions and phenomena.

Since the p - n heterojunction in CIGS thin-film solar cells is formed at the interface between the p -type CIGS absorber and the n -type buffer layer (or at least close to this interface), the buffer/CIGS interface is also most important for the performance of a CIGS solar cell. The present thesis thus concentrates mainly on the study of CIGS/buffer interfaces in order to reveal their structural and chemical properties, to learn more about the effects of various parameters on interdiffusion at these interfaces and on the growth of the corresponding layers.

In order to study both, structural and chemical properties, of interfaces within one instrument, transmission electron microscopy and its related techniques provide powerful tools. The possibility to image areas of interest down to the angstrom scale and to perform chemical measurements with a similarly high accuracy provides the means for a careful investigation of all kinds of structural and chemical features, such as lattice match, orientation relationships or diffusion of elements. By the help of these analyses, possible causes for the behavior of the solar-cell performance under variation of divers parameters and treatments - the substrate temperature and the presence of Na during the buffer-layer growth, and also the annealing in air of complete cells - were given. Cells with CdS buffer layers grown by chemical bath (CBD) and by physical vapor deposition (PVD) as well as cells with In_xS_y buffer layers grown by atomic layer deposition (ALD), by co-evaporation from the elements, by compound evaporation from In_2S_3 powder and by sputtering were studied. In addition, the possibility to apply MoSe_2 as a buffer layer between CIGS and a transparent conductive oxide (TCO) back contact was explored, and various parameters of the MoSe_2 growth were varied in order to optimize the MoSe_2

properties for a tunnelling quasi-ohmic contact.

As-grown CIGS solar cells with CBD-CdS buffers always show a higher efficiency than those with PVD-CdS buffers. It was shown that PVD-CdS layers exhibit much higher densities of structural defects at the CIGS/PVD-CdS interface than CBD-CdS at the CIGS/CBD-CdS interface, owing to a larger lattice mismatch at the CIGS/PVD-CdS interface. These defects may affect on the photovoltaic performance. For PVD-CdS, the interface to CIGS is quite abrupt, whereas on the CIGS side of the CBD-CdS/CIGS interface, Cu depletion and Cd enrichment have occurred. In addition, Cu diffuses to a large extent into CdS. Cu increases the photoconductivity of CdS, and Cd can occupy Cu vacancies in the CIGS layer near to the CIGS/CdS interface. This Cu-depleted and Cd-enriched near-interface region may enhance the band alignment between CIGS and CBD-CdS. The absence of such a region in as-grown solar cells with PVD-CdS buffer layers is a possible reason for their lower efficiencies compared with CBD-CdS-buffered solar cells.

CIGS solar cells with In_xS_y buffer layers produced by ALD and sputtering show increasing efficiencies with increasing In_xS_y deposition temperature up to about 230 °C. Interfaces between CIGS and these In_xS_y buffers deposited at temperatures ranging from about 60 to 230 °C were studied. Results from energy-dispersive x-ray spectrometry (EDX) exhibit interdiffusion of Cu, Ga and In across In_xS_y /CIGS interfaces. The Cu depletion and In enrichment found on the CIGS side of these interfaces may indicate the presence of an intermediate Cu-depleted Cu-(In,Ga)-Se layer between CIGS and In_xS_y (similar as at the CBD-CdS/CIGS interface). The width of this layer apparently increases with increasing temperature, as the Cu depletion and In enrichment are more enhanced at elevated temperature. Such an intermediate, Cu-depleted Cu-(In,Ga)-Se layer may considerably improve the band alignment between CIGS and In_xS_y and thus the solar-cell performance.

For complete solar cells with In_xS_y buffers evaporated from In_2S_3 powder, air-annealing at 200 °C for several minutes leads to an enhanced Cu diffusion from CIGS into In_xS_y and to a significant Cu depletion on the CIGS side of the interface. Air-annealing may reduce the anion defects and induces the formation of a compositionally graded In_xS_y /CIGS interface. A Cu-depleted and In-rich Cu-(In,Ga)-Se layer on the CIGS side of the interface may form, induced by the air-annealing, improving the band alignment between CIGS and In_xS_y and thus the solar-cell performance.

For substrate temperatures above about 250 °C, the deposition of In_xS_y on CIGS by any technique led to the formation of CuIn_5S_8 . Its impact on the band alignment is not yet clear. However, the intrinsically large densities of vacancies and

planar defects - probably stacking faults and twins - of this layer may affect recombination of the generated charges, and thus reduce considerably the efficiency of the solar cell.

Na was shown to affect the growth of ALD-In₂S₃ buffers on CIGS considerably. Quantum efficiency spectra revealed smaller carrier collection and short-circuit current densities for Na free solar cells. As shown by EDX, Cu and Ga diffusion from CIGS into In₂S₃ are clearly enhanced in these cells. These results indicate that both, Cu and Na, diffuse into the In₂S₃ layer, occupying In sites and vacancies. Probably, the enhanced Cu diffusion from CIGS into In₂S₃ for Na free solar cells deteriorates the electrical and optical properties of the CIGS/In₂S₃ interface and of the In₂S₃ buffer layer, which lowers the overall performance of the solar cells.

The formation of MoSe₂ by selenization of polycrystalline Mo layers and Mo single crystals was studied in dependence of the substrate temperature, the Mo crystal orientation and the Na concentration. For all MoSe₂ layers, a hexagonal crystal structure was found. It was shown that a MoSe₂ layer formed at 450 °C has a *c*-axis oriented preferably perpendicular to the Mo surface, whereas at 580 °C, the *c*-axis is oriented preferably parallel to the Mo surface. The smaller MoSe₂ layer thickness at 450 °C can be explained by a Se diffusion through MoSe₂ impeded by a *c*-axis orientation perpendicular to the Mo surface. For the MoSe₂ growth at 450 and 580 °C, Na appears to induce a *c*-axis orientation perpendicular to the Mo surface. The orientation of the Mo substrate has no influence on the preferred orientation of MoSe₂. Both, the MoSe₂ layer thickness and the Mo grain size, are affected by the oxygen concentration in Mo prior to the selenization.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurden auf Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)-Absorber basierende Dünnschichtsolarzellen untersucht. Obwohl die Entwicklung dieser Zellen bereits so weit fortgeschritten ist, dass mit der Pilot- und Massenproduktion begonnen werden konnte, sind immer noch viele Fragen unbeantwortet, viele Phänomene können nicht erklärt werden, und immer mehr Fragen und Phänomene tauchen bei der weiter andauernden Entwicklung der CIGS-Solarzellen auf.

Da der p - n -Heteroübergang in CIGS-Dünnschichtsolarzellen an der Grenzfläche (oder zumindest in deren Nähe) zwischen dem p -leitenden CIGS-Absorber und der n -leitenden Pufferschicht gebildet wird, ist diese Grenzfläche auch die wichtigste in diesen Zellen. In der vorliegenden Doktorarbeit wird deshalb hauptsächlich von der Untersuchung an CIGS/Puffer-Grenzflächen berichtet, deren strukturelle und chemische Eigenschaften es zu ermitteln gilt, um mehr über die Einflüsse verschiedener Parameter auf Interdiffusionsprozesse an diesen Grenzflächen und auf das Wachstumsverhalten der entsprechenden Schichten zu lernen.

Um sowohl die strukturellen als auch die chemische Eigenschaften von Grenzflächen in CIGS-Solarzellen innerhalb nur einer Messapparatur zu untersuchen, stellen die Transmissionselektronenmikroskopie und ihre zugehörigen Messtechniken leistungsfähige Instrumente dar. Die Möglichkeit, interessante Gebiete einer Probe bis in den Ångström-Bereich abzubilden und chemische Messungen mit einer ähnlich hohen räumlichen Auflösung durchzuführen, erlaubt eine sehr genaue Untersuchung von vielen verschiedenen strukturellen und chemischen Merkmalen wie zum Beispiel Gitteranpassung, Orientierungsbeziehungen und Diffusion von Elementen.

Mit Hilfe dieser Analysen war es möglich, Ursachen für das Leistungsverhalten der CIGS-Solarzellen unter Variation von verschiedenen Herstellungsparametern und -behandlungen (der Substrattemperatur und das Vorhandensein von Na während des Pufferschichtwachstums, sowie das Tempern von fertiggestellten Zellen) anzugeben. Es wurden CIGS-Solarzellen mit CdS-Pufferschichten untersucht, die entweder durch Abscheidung im chemischen Bad (chemical bath deposition, CBD)

oder durch Verdampfen von CdS-Pulver (physical vapor deposition, PVD) hergestellt wurden, und auch Zellen mit In_xS_y -Pufferschichten, welche mittels Atomlagendeposition (atomic layer deposition, ALD), Verdampfen von In- und S-Pulver, Verdampfen von In_2S_3 -Pulver oder Sputtering produziert wurden. Zusätzlich wurde die Möglichkeit ausgewertet, MoSe_2 als Pufferschicht zwischen CIGS und einem Rückkontakt einzusetzen, der durch ein transparentes, leitfähiges Oxid (transparent conductive oxide, TCO) gebildet wird. Zahlreiche Parameter des MoSe_2 -Wachstums wurden variiert, um die Eigenschaften der MoSe_2 -Schicht als quasi-ohmschen Tunnelkontakt zu optimieren.

Unbehandelte CIGS-Solarzellen mit CBD-CdS-Puffern haben immer einen höheren Wirkungsgrad als diejenigen mit PVD-CdS-Puffern. Es konnte gezeigt werden, dass PVD-CdS-Pufferschichten eine viel höhere Defektdichte an der CIGS/PVD-CdS-Grenzfläche aufweisen als CBD-CdS-Puffer an der Grenzfläche zu CIGS, wahrscheinlich wegen der grösseren Gitterfehlpassung. Diese Defekte können einen Einfluss auf die Leistung der Solarzelle haben. Die PVD-CdS/CIGS-Grenzfläche verläuft eher abrupt, während die CIGS-Seite der CBD-CdS/CIGS-Grenzfläche Cu verarmt und Cd angereichert ist. Ausserdem ist Cu in grossem Masse in die CdS-Schicht hineindiffundiert. Cu erhöht die Fotleitfähigkeit des CdS, und Cd kann Cu-Leerstellen in der CIGS-Schicht nahe der CIGS/CdS-Grenzfläche besetzen. Diese an Cu verarmte und Cd-angereicherte Schicht in der Nähe der Grenzfläche könnte die Energiebandanpassung zwischen CIGS und CBD-CdS verbessern. Das offenbare Fehlen einer solchen intermediären Schicht im Falle von unbehandelten Solarzellen mit PVD-CdS-Puffern ist ein möglicher Grund für deren geringere Solarzellenleistung, verglichen mit CBD-CdS-gepufferten Solarzellen.

CIGS-Solarzellen mit In_xS_y -Puffern, die mittels ALD oder Sputtering hergestellt wurden, weisen steigende Wirkungsgrade mit steigender In_xS_y -Depositionstemperatur bis zu Werten von etwa 230 °C auf. Grenzflächen zwischen In_xS_y -Pufferschichten, welche bei Temperaturen zwischen 60 und 230 °C hergestellt wurden, und CIGS wurden untersucht. Ergebnisse von energiedispersiven Röntgenspektrometriemessungen (energy-dispersive x-ray spectrometry, EDX) zeigen Interdiffusion von Cu, In und Ga über die In_xS_y /CIGS-Grenzfläche hinweg. Die Cu-Verarmung und In-Anreicherung auf der CIGS-Seite der Grenzfläche deuten eine Cu-verarmte Cu-(In,Ga)-Se-Schicht zwischen CIGS und In_xS_y an (ähnlich wie bereits an der CBD-CdS/CIGS-Grenzfläche). Offensichtlich verbreitert sich die diese Schicht mit ansteigender Substrattemperatur, da die Cu-Verarmung und In-Anreicherung bei höherer Temperatur verstärkt sind. Ein solche Cu-verarmte, intermediäre Cu-(In,Ga)-Se-Schicht könnte erheblich zu einer verbesserten Energiebandanpassung zwischen CIGS und In_xS_y und somit zu einer Verbesserung der Solarzellenleistung beitragen.

Das Tempern an Luft von fertiggestellten Solarzellen mit In_xS_y -Pufferschichten, welche durch Verdampfen von In_2S_3 -Pulver hergestellt wurden, führt zu einer verstärkten Cu-Diffusion vom CIGS ins In_xS_y und zu einer signifikanten Cu-Verarmung auf der CIGS-Seite der Grenzfläche. Dieser Tempersschritt könnte Anionendefekte verringern und ruft eine von der Zusammensetzung her abgestufte Grenzfläche hervor. Es könnte sich eine Cu-verarmte und In-angereicherte Cu-(In,Ga)-Se-Schicht auf der CIGS-Seite der Grenzfläche ausbilden, welche die Energiebandanpassung zwischen CIGS und In_xS_y verbessert und somit die Leistung der Solarzellen.

Für Substrattemperaturen über etwa 250 °C führte die Abscheidung von In_xS_y auf CIGS, unabhängig von der Herstellungstechnik des In_xS_y , zur Bildung von CuIn_5S_8 . Der Einfluss dieser Schicht auf die Energiebandanpassung zwischen CIGS und Pufferschicht ist noch nicht geklärt, jedoch können die hohen Dichten an intrinsischen Leerstellen und die strukturellen Defekte der CuIn_5S_8 -Schicht die Rekombination von erzeugten Ladungen beeinflussen, und somit zu der gemessenen, verschlechterten Leistung der Solarzelle beitragen.

Es wurde gezeigt, dass Na das Wachstum von ALD- In_2S_3 -Pufferschichten massgeblich beeinflusst. Quanteneffizienzspektren zeigen eine verminderte Ladungsträger-sammlung und Kurzschlussstromdichten für Na-freie Solarzellen. Wie durch EDX gezeigt wurde, sind die Cu- und auch die Ga-Diffusion vom CIGS ins In_2S_3 für diese Zellen deutlich erhöht. Diese Resultate deuten an, dass Cu und Na beide von der CIGS- in die In_2S_3 -Schicht diffundieren und dort Leerstellen und In-Gitterplätze besetzen. Wahrscheinlich verschlechtert die erhöhte Cu-Diffusion vom CIGS ins In_2S_3 für Na-freie Solarzellen die elektrischen und optischen Eigenschaften der CIGS/ In_2S_3 -Grenzfläche und auch die der In_2S_3 -Schicht, was die Leistung der Solarzelle insgesamt herabsetzt.

Die Bildung von MoSe_2 mittels Selenisieren von polykristallinen Mo-Schichten und Mo-Einkristallen wurde in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, der Mo-Kristallorientierung und der Na-Konzentration untersucht. Alle MoSe_2 -Schichten wiesen eine hexagonale Kristallstruktur auf. Es wurde für eine bei 450 °C hergestellte MoSe_2 -Schicht gezeigt, dass deren c -Achse im Mittel senkrecht zur Mo-Oberfläche steht. Bei 580 °C liegt die c -Achse im Mittel parallel zur Mo-Oberfläche. Die deutlich kleinere MoSe_2 -Schichtdicke der bei 450 °C hergestellten Probe kann dadurch erklärt werden, dass eine senkrecht zur Mo-Oberfläche orientierte c -Achse die Se-Diffusion durch die MoSe_2 -Schicht zur MoSe_2 /Mo-Grenzfläche deutlich behindert und somit das MoSe_2 -Wachstum erheblich verlangsamt. Na scheint eine Orientierung der c -Achse senkrecht zur Mo-Oberfläche bei 450 wie auch bei 580 °C hervorzurufen. Die Orientierung des Mo-Substrats hat keinen Einfluss auf die

Zusammenfassung (Summary in German)

Orientierung der MoSe₂-Schicht. Die Sauerstoffkonzentration in den Proben beeinflusst die MoSe₂-Schichtdicke und auch die Mo-Korngrösse massgeblich.